

14 02 2005

PCT 89/111

Mod. C.E. - 1-4 7

PCT/EP2005/000669



REC'D 08 MAR 2005  
WIPO PCT

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



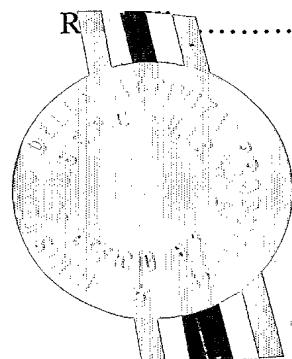
Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000175

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

01 FEB. 2005

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

R



IL FUNZIONARIO

Paola Iannone  
Dr.ssa Paola Giuliano

# MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. 2004 A 0 00 175

## A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	ENI S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE	A3 00905811006
			PARTITA IVA	
INDIRIZZO COMPLETO	A4	P. LE E. MATTEI, 1 - ROMA		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	ENITECNOLGIE S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD. FISCALE	A3 07562850151
			PARTITA IVA	
INDIRIZZO COMPLETO	A4	VIA F. MARITANO, 26 - SAN DONATO MILANESE		
<b>B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO</b>				
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	B3			
<b>C. TITOLO</b>				
	C1	PROCEDIMENTO PER LA RIMOZIONE DI IDROGENO SOLFORATO, TRAMITE LA SUA OSSIDAZIONE IN PRESENZA DI ETEROPOLIACIDI		

## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE )

COGNOME E NOME	D1	de ANGELIS Alberto		
	D2			
NAZIONALITÀ	D1			
	D2			
COGNOME E NOME	D1	BELLUSSI Giuseppe		
	D2			
NAZIONALITÀ	D1			
	D2			
COGNOME E NOME	D1	POLLESEL Paolo		
	D2			
NAZIONALITÀ	D1			
	D2			
COGNOME E NOME	D1	ROMANO Ugo		
	D2			
NAZIONALITÀ	D1			
	D2			

<b>E. CLASSE PROPOSTA</b>	SEZIONE		CLASSE		SOTTOCLASSE		GRUPPO		SOTTOGRUPPO	
	E1	F	E2	23	E3	J	E4		E5	

<b>F. PRIORITA'</b>										
DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO										
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1						TIPO	F2		
	F3							F4		
NUMERO DOMANDA	F1						DATA DEPOSITO	F2		
	F3							F4		
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1						TIPO	F2		
	F3							F4		
NUMERO DOMANDA	F1						DATA DEPOSITO	F2		
	F3							F4		
<b>G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI</b>										
G1										
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I										



## MODULO A (2/2)

### I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

La/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO COGNOME	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; E' NOME;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE S.p.A.
INDIRIZZO	I3	VIA F. MARITANO, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

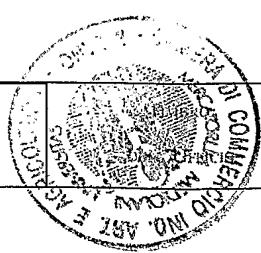
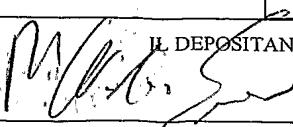
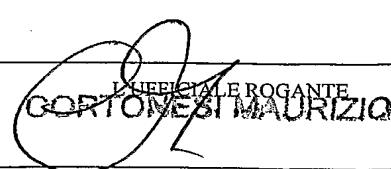
### M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. ES. ALL.	N. ES. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1	1	32
DISSEGINI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	0	0	0
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1	1	1
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0	0	0
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0	0	0
(SI/NO)			
LETTERA D'INCARICO	0	0	0
PROCURA GENERALE	0	0	0
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	SI - N.2	0	0

### IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO	Euro	DUECENTONOVANTUNO/80.-		
FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELETTI)	A	D	X	F
DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/No)	SI			
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/No)	NO			
DATA DI COMPILAZIONE	04/02/2004			
FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I				

### VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2004 A 0 0 0 1 7 5		
C.C.I.A.A. DI	MILANO		COD. 15
IN DATA	15 FEB. 2004		, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	01		FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE			
IL DEPOSITANTE			L'UFFICIALE ROGANTE
			

# FOGLIO AGGIUNTIVO MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N° MI 2004 A 0 00 175

FOGLIO AGGIUNTIVO N.

DI TOTALI:

1	2
---	---

## A. RICHIEDENTE/I

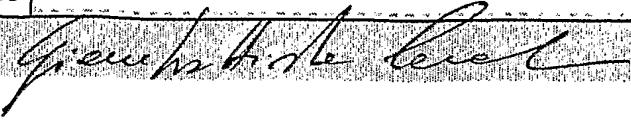
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD. FISCALE	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD. FISCALE	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD. FISCALE	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD. FISCALE	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4			

## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I

COGNOME E NOME	D1	PEREGO Carlo		
NAZIONALITÀ	D2			
COGNOME E NOME	D1			
NAZIONALITÀ	D2			
COGNOME E NOME	D1			
NAZIONALITÀ	D2			
COGNOME E NOME	D1			
NAZIONALITÀ	D2			
COGNOME E NOME	D1			
NAZIONALITÀ	D2			
COGNOME E NOME	D1			
NAZIONALITÀ	D2			

## F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1				TIPO	F2			
NUMERO DOMANDA	F3				DATA DEPOSITO	F4			
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1				TIPO	F2			
NUMERO DOMANDA	F3				DATA DEPOSITO	F4			
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1				TIPO	F2			
NUMERO DOMANDA	F3				DATA DEPOSITO	F4			
FIRMA DEL / Dei RICHIEDENTE / I									

**PROSPETTO MODULO A**  
**DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**

NUMERO DI DOMANDA:

MI 2004 A 0 00175

DATA DI DEPOSITO:

15 FEB. 2004

**A. RICHIEDENTE/I** COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO:  
 ENI S.p.A. - P.LE E. MATTEI, 1 - ROMA  
 ENITECNOLOGIE S.p.A. - VIA F. MARITANO, 26

**C. TITOLO**

PROCEDIMENTO PER LA RIMOZIONE DI IDROGENO SOLFORATO, TRAMITE LA SUA OSSIDAZIONE IN PRESENZA DI ETEROPOLIACIDI

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
---------	--------	-------------	--------	-------------

**E. CLASSE PROPOSTA**

F	23	J	K	B
---	----	---	---	---

**O. RIASSUNTO**

L'idrogeno solforato viene ossidato a zolfo mediante un trattamento con una soluzione acquosa acida contenente ferro trivalente ed un eteropoliacido di formula (I):  $HnX Vy M(12-y)O40$ ; oppure un solo eteropoliacido di formula (II):  $HnMe M12 O40$ ; dove i simboli X, M, Me n e y sono riportati nel testo. Al termine dell'ossidazione, la soluzione viene trattata con gas contenente ossigeno per riossalidare il metallo ridotto.



**P. DISEGNO PRINCIPALE**

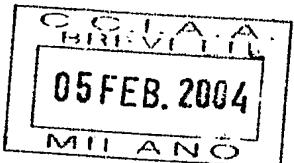
FIRMA DEL / DEI  
 RICHIEDENTE / I

*Giuliano M. Cicali*

**Titolo:** Procedimento per la rimozione di idrogeno solforato, tramite la sua ossidazione in presenza di eteropoliacidi

**A nome:** ENI S.p.A. con sede a Roma, Piazzale Enrico Mattei 1 ed ENITECNOLOGIE S.p.A. con sede in San Donato Milanese, via Maritano 26

\*\*\*\*\*



La presente invenzione riguarda un nuovo procedimento per la rimozione di idrogeno solforato, tramite la sua ossidazione in presenza di eteropoliacidi.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un nuovo procedimento per l'ossidazione di idrogeno solforato proveniente dai trattamenti di purificazione di idrocarburi di natura fossile, ad esempio petrolio greggio o gas naturale.

Come ben noto, lo zolfo può essere presente in misura rilevante sia nel greggio estratto che nel gas naturale. In tale gas lo zolfo può comparire, sotto forma di  $H_2S$ , in un quantitativo molare percentuale che può raggiungere il 10%, ed in certi casi particolari anche superare il 20%, riferito al gas.

L'idrogeno solforato, quando è presente nel gas in concentrazioni così elevate, viene separato utilizzando vari sistemi, il più utilizzato dei quali è l'assorbimento in soluzioni di etanolammime. Una volta ottenuto allo stato concentrato, l'idrogeno solforato viene trasformato in zolfo attraverso il processo Claus.

*MI 2004 A 0 00175*

L'idrogeno solforato può, inoltre, essere smaltito, qualora il processo Claus non sia utilizzabile, sia per motivi di quantità relativamente modeste di  $H_2S$  o del fatto che la concentrazione di idrogeno solforato sia inferiore ad una certa quantità od infine del fatto che il giacimento sia in zona non adeguata per l'installazione del Claus stesso, trasformandolo in zolfo tramite un processo di chemical-redox.

Il processo di chemical-redox che presenta, al momento attuale, caratteristiche migliori ed è anche quello più diffuso al mondo è il processo Lo-Cat.

In tale processo l'idrogeno solforato viene assorbito in una soluzione alcalina contenente ferro trivale (0,5-1,5 g/l di ferro) sotto forma di complesso, ad esempio come complesso dell'acido etilendiamminotetraacetico o di molecole analoghe. Il ferro trivale ossida l'idrogeno solforato a zolfo e si riduce a ferro bivalente. In un passaggio successivo la soluzione acquosa di ferro bivalente, dopo essere stata filtrata dallo zolfo formatosi, viene riossidata dall'aria ottenendo nuovamente una soluzione di ferro trivale, che viene riutilizzata. Si deve operare in ambiente alcalino altrimenti il potenziale del ferro bivalente, in ambiente acido, sarebbe troppo alto e l'aria da sola non sarebbe in grado di riossalitlo a ferro trivale.

Il processo chemical-redox è molto efficace e permette di ottenere conversioni totali dell'idrogeno solforato, è inoltre

un processo molto flessibile ed infatti ha avuto una notevole diffusione in tutto il mondo. Tale processo presenta, però, alcuni inconvenienti. Innanzi tutto operando in soluzione alcalina si ha l'ossidazione radicalica del legante del ferro con la degradazione del legante stesso e la precipitazione del ferro come solfuro. Ciò ha due pesanti conseguenze sul processo: il legante, che è costoso, deve essere continuamente reintegrato inoltre lo zolfo prodotto è impuro di solfuro di ferro e ciò lo rende assolutamente non commerciabile. A causa del fatto che la reazione viene condotta a pH alcalino (8-9) vi sono inoltre due reazioni parassite che penalizzano il processo:

- la carbonatazione della soluzione con assorbimento di anidride carbonica dall'aria; e
- l'ossidazione dell'idrogeno solforato assorbito, in presenza di ossigeno, a tiosolfato anziché a zolfo.

Le Richiedenti hanno ora trovato, e ciò costituisce oggetto della presente invenzione, meglio definita nelle allegate rivendicazioni, che si può condurre vantaggiosamente la reazione di ossidazione dell'idrogeno solforato in ambiente acido con una soluzione di ferro trivalente, sostanzialmente alle stesse concentrazioni usate industrialmente per la conduzione della reazione od anche a concentrazioni più elevate, in presenza di una modesta quantità di un eteropoliacido dotato di proprietà ossidoriduttive. In presenza

di detto eteropoliacido la riossidazione del ferro ridotto allo stato bivalente, al termine dell'ossidazione dell'idrogeno solforato, avviene velocemente con aria anche a pressione atmosferica e nel giro di poco tempo.



Condurre la reazione a pH acido, in presenza di eteropoliacido presenta numerosi vantaggi e più precisamente:

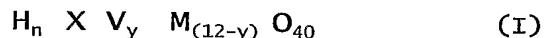
1. non sono necessari leganti per mantenere il ferro in soluzione, dato che in ambiente acido il ferro trivale è molto solubile;
2. lo zolfo precipitato è privo di impurezza di solfuro di ferro, che non precipita a pH acido; tale zolfo risulta inoltre essere di colore giallo e privo di ogni altra impurezza;
3. non si hanno reazioni parassite, come la carbonatazione della soluzione e l'ossidazione dell'idrogeno solforato a tiosolfato, dato che queste non possono avvenire in ambiente acido;
4. lo zolfo formatosi risulta essere inoltre cristallino e facilmente filtrabile. Non è necessario, pertanto, l'utilizzo di tensioattivi che sono indispensabili quando lo zolfo viene precipitato in ambiente alcalino. Pertanto oltre al risparmio del costo dei tensioattivi, si ha l'ulteriore vantaggio dovuto al fatto che viene evitata la formazione di schiume, causate dai tensioattivi stessi, che si verifica durante la riossidazione della soluzione

di ferro bivalente con aria nel processo Lo-Cat.

5. Il potenziale della coppia  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  è molto più elevato in soluzione fortemente acida (fino a PH 2 circa) e questo aumenta l'efficacia dell'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo.

La riossalidazione in ambiente acido della soluzione di ferro bivalente, in assenza di eteropoliacido, al contrario non avviene neppure dopo diversi giorni, nemmeno quando la soluzione venga scaldata a temperatura prossima all'ebollizione per accelerare la velocità della reazione.

Gli eteropoliacidi che sono attivi nel promuovere l'ossalidazione di ferro ridotto sono ad esempio gli eteropoliacidi dotati di proprietà di ossidoriduzione come, ad esempio, quelli descritti dalla formula generica (I):



dove  $n$  è un numero intero compreso tra 3 e 6,  $x$  è un elemento scelto fra P, Si, As, B, Ge,  $y$  è un numero intero compreso tra 1 e 3 e  $M$  è costituito da Mo o W.

In una particolare applicazione, l'eteropoliacido viene utilizzato in forma solida.

Possibili esempi di forme solide insolubili in acqua sono:

- 1) parziale o completa salificazione con metalli i cui sali siano insolubili come ad esempio cesio, ammonio, potassio preparati secondo la metodologia descritta in letteratura

da A. Corma et al. in J. of Catal., 1996, vol. 164, 422-432; argento preparato secondo la metodologia descritta in letteratura da J. B. Moffat et al. in Cat. Lett., 1998, vol. 55, 183-188; tallio(I) preparato secondo la metodologia descritta in letteratura da J. B. Moffat et al. in J. of Catal., 1998, vol. 177, 335-342;

2) supportazione ed immobilizzazione su silice secondo quanto descritto in letteratura ad esempio da Y. Izumi et al. in Appl. Catal. A, 1999, vol. 181, 277-282;

3) supportazione ed immobilizzazione su setacci molecolari mesoporosi, come HMS e MCM-41, secondo quanto descritto in letteratura ad esempio da W. Chu et al. in Cat. Lett., 1996, vol. 42, 201-208;

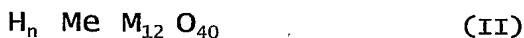
4) supportazione ed immobilizzazione su carbone attivo secondo quanto descritto in letteratura ad esempio da M. E. Chimienti et al. in Appl. Catal. A, 2001, vol. 208, 7-19.

Nella forma solida ed insolubile in acqua, l'eteropoliacido può essere utilizzato in un reattore slurry, dove il solido viene disperso nel liquido di processo, o in reattore a letto fisso. In entrambe le applicazioni il catalizzatore andrà opportunamente formato ad esempio in microsfere, per il reattore slurry, od in pellets, per il reattore a letto fisso, secondo ben note tecnologie.

Nel caso dell'utilizzo nella forma solida insolubile in

acqua, l'eteropoliacido rimane confinato nel solo reattore di ossidazione.

Sorprendentemente si è trovato che si può condurre vantaggiosamente la reazione in presenza di eteropoliacidi senza che sia presente la soluzione di ferro trivalente, quando l'eteropoliacido stesso contenga al posto dell'eteroelemento X un metallo in grado di svolgere proprietà redox come, ad esempio, un generico eteropoliacido di formula (II):



dove n è un numero intero compreso tra 2 e 7, Me può essere Fe, Co, Mn, Cu, Cr mentre M è costituito da Mo o W.

In questo caso, è il metallo Me, al centro della struttura dell'eteropoliacido, a ossidare l'idrogeno solforato a zolfo e a venire ridotto in uno stato di ossidazione inferiore a quello di partenza. Il metallo Me viene quindi riossidato allo stato di ossidazione iniziale semplicemente gorgogliando aria nella soluzione di reazione, dopo aver filtrato lo zolfo prodotto.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

#### ESEMPIO 1 (Sintesi di acido $H_4PvMo_{11}O_{40}$ )

In 100 ml di acqua distillata si sciogliono, a 60°C, 1,22 g di metavanadato sodico (pari a 0,01 moli) a cui si aggiungono in seguito 3,58 g di  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (pari a 0,01 moli) ed infine

26,61 g di  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pari a 0,11 moli). A tale soluzione si aggiungono infine 20 g di acido nitrico al 60% ottenendo la condensazione dell'eteropoliacido che si manifesta con la formazione di un'intensa colorazione rossa. Si porta la soluzione a piccolo volume fino che inizia a cristallizzare, quindi si aggiunge in ugual volume acido solforico, 2N, ed etere etilico applicando la metodologia di Drechsel (vedi Handbook of Preparative Inorganic Chemistry di G. Brauer Academic Press-New York 1965), estraendo l'eteropoliacido come complesso con etere etilico.

Evaporando l'etere, si ottiene l'eteropoliacido  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  sotto forma di cristalli arancioni. Lo spettro a raggi X di tale composto corrisponde perfettamente a quello riportato in letteratura (O. Akba et al. Synth. React. Inorg. Met-org. Chem., 27(9), 1399-1415, 1997).

#### ESEMPIO 2 (Sintesi di acido $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ )

In 100 ml di acqua distillata si sciogliono, a 60°C, 7,32 g di metavanadato sodico (pari a 0,06 moli) a cui si aggiungono in seguito 3,58 g di  $\text{Na}_2\text{HPO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (pari a 0,01 moli) ed infine 24,19 g di  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1 mole). A tale soluzione si aggiungono infine 20 g di acido nitrico al 60% ottenendo la condensazione dell'eteropoliacido che si manifesta con la formazione di un'intensa colorazione rossa. Si porta la soluzione a piccolo volume fino che inizia a cristallizzare, quindi si aggiunge in ugual volume acido solforico, 2N, ed



GBL

tere etilico applicando la metodologia di Drechsel, (vedi Handbook of Preparative Inorganic Chemistry di G. Brauer Academic Press-New York 1965) estraendo l'eteropoliacido come complesso con etere etilico.

Evaporando l'etere, si ottiene l'eteropoliacido  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  sotto forma di cristalli rosso-arancio. Lo spettro a raggi X di tale composto corrisponde perfettamente a quello riportato in letteratura (vedi esempio 1).

**ESEMPIO 3 (Sintesi di acido  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ )**

In 200 ml di acqua distillata si sciolgono, a 60°C, 14,64 g di metavanadato sodico (pari a 0,12 moli) a cui si aggiungono in seguito 7,16 g di  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (pari a 0,02 moli ed infine 21,76 g di  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  (0,09 mole). A tale soluzione si aggiungono infine 40 g di acido nitrico al 60% ottenendo la condensazione dell'eteropoliacido che si manifesta con la formazione di un'intensa colorazione rossa. Si porta la soluzione a piccolo volume fino che inizia a cristallizzare, quindi si aggiunge in ugual volume acido solforico, 2N, ed etere etilico applicando la metodologia di Drechsel, estraendo l'eteropoliacido come complesso con etere etilico.

Evaporando l'etere, si ottiene l'eteropoliacido  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$  sotto forma di cristalli rosso scuro. Lo spettro a raggi X di tale composto corrisponde perfettamente a quello riportato in letteratura (vedi esempio 1).

**ESEMPIO 4 (Sintesi di acido  $H_6PV_3W_9O_{40}$ )**

In 200 ml di acqua distillata si sciogliono, a 60°C, 14,64 g di metavanadato sodico (pari a 0,12 moli) a cui si aggiungono in seguito 7,16 g di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (pari a 0,02 moli ed infine 29,70 g di  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,09 mole). A tale soluzione si aggiungono infine 40 g di acido nitrico al 60% ottenendo la condensazione dell'eteropoliacido che si manifesta con la formazione di un'intensa colorazione rossa. Si porta la soluzione a piccolo volume fino che inizia a cristallizzare, quindi si aggiunge in ugual volume acido solforico, 2N, ed etere etilico applicando la metodologia di Drechsel, estraendo l'eteropoliacido come complesso con etere etilico.

Evaporando l'etere, si ottiene l'eteropoliacido  $\text{H}_6\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$  sotto forma di cristalli rosso scuro. Lo spettro a raggi X di tale composto corrisponde perfettamente a quello riportato in letteratura (O. Akba et al. *Synth. React. Inorg. Met-org. Chem.*, 27(9), 1399-1415 (1997))

#### ESEMPIO 5 (Sintesi di acido $\text{H}_5\text{Co}^{(III)}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ )

In 100 ml di acqua distillata, si sciogliono 49,5 g di tungstato sodico diidrato. A questa soluzione si aggiungono 10 ml di acido acetico. Si ottiene una soluzione limpida di pH pari a 6,5. Si prepara quindi un'altra soluzione sciogliendo 6,22 g di acetato di cobalto tetraidrato in 32 ml di acqua distillata a cui si aggiungono 2 gocce di acido acetico.

Si porta all'ebollizione la prima soluzione a cui si aggiunge goccia a goccia la seconda soluzione. Nel corso

dell'aggiunta si forma un precipitato rosa, che si ridiscioglie velocemente. Si ottiene infine una soluzione limpida di colore verde smeraldo contenente l'eteropoliacido. A tale soluzione di eteropoliacido si aggiunge una soluzione di 33 g di cloruro di potassio in 58 ml di acqua distillata. Precipita con resa quantitativa l'eteropoliacido come sale di potassio  $K_6CoW_{12}O_{40}$ , come cristalli cubici di color verde smeraldo.

La diffrazione a raggi X del composto fornisce uno spettro del tutto identico a quello riportato in letteratura.

Si sciolgono 30 g del sale  $K_6CoW_{12}O_{40}$  in 30 ml di soluzione 2 N di acido solforico e si porta all'ebollizione. Si aggiunge quindi persolfato di potassio in piccole quantità per volta fino a che la soluzione acquosa da verde diventa giallo brillante. Raffreddando a temperatura ambiente precipita il sale di cobalto trivalente  $K_5Co^{(III)}W_{12}O_{40}$  sotto forma di aghi giallo oro. Sciogliendo in acqua calda il sale precipitato e percolandolo su di una colonna di resina scambiatrice Amberlite IR-120, si ottiene l'acido in forma libera. Evaporando la soluzione sotto vuoto si ottiene l'acido corrispondente  $H_5Co^{(III)}W_{12}O_{40}$  come composto cristallino di colore giallo.

#### ESEMPIO 6 (Sintesi di acido $H_5FeW_{12}O_{40}$ )

Si sciolgono 8,6 g di nitrato ferrico con nove molecole di acqua di cristallizzazione in 100 ml di acqua distillata a cui si aggiungono 15 ml di soluzione satura di acetato di sodio.

Questa soluzione si aggiunge goccia a goccia ad una soluzione calda (70°C) costituita da 250 ml di acido nitrico, 1N, in cui erano stati precedentemente dissolti 56 g di tungstato sodico diidrato.

Al termine dell'aggiunta si manda a ricadere la soluzione per 16 ore, si concentra la soluzione precedente fino a che arriva ad un volume di 200 ml. Si raffredda quindi fino a temperatura ambiente e si tratta con il metodo di Drechsel, estraendo l'eteropoliacido come complesso con etere etilico.

Evaporando l'etere, si ottiene l'eteropoliacido  $H_5FeW_{12}O_{40}$  sotto forma di cristalli aghiformi di colore giallo

#### ESEMPIO 7 (Sintesi di acido $H_5Mn^{(III)}W_{12}O_{40}$ )

Si sciolgono, in 400 ml di acqua distillata, 56,12 g di tungstato sodico diidrato a cui si aggiungono 194 ml di acido nitrico, 1N, e si porta la soluzione all'ebollizione. Alla precedente soluzione ebolliente si aggiungono in piccole porzioni per volta 7 g di solfato di manganese tetraidrato e 9 g di persolfato di ammonio. Si ottiene una soluzione di intenso colore rosso, a causa della presenza di manganese (III), che viene evaporata fino ad ottenere un volume finale di 200 ml. A tale soluzione limpida di intenso colore rosso si aggiungono 100 ml di una soluzione satura di nitrato di potassio.

Dopo poco tempo, raffreddando la soluzione a 6°C, si formano grossi cristalli di colore rosso intenso di  $K_5Mn^{(III)}W_{12}O_{40}$  che vengono separati per filtrazione e seccati in essiccatore.



gjl

su  $P_2O_5$  sotto vuoto.

Sciogliendo in acqua calda il sale precipitato e percolandolo su di una colonna di resina scambiatrice Amberlite IR-120, si ottiene l'acido in forma libera.

ESEMPIO 8 (Sintesi di acido  $H_6CuW_{12}O_{40}$ )

si sciolgono, in 300 ml di acqua distillata, 56,12 g di tungstato sodico diidrato a cui si aggiungono 194 ml di acido nitrico, 1N, e si scalda la soluzione a 70°C. Mantenendo la precedente soluzione a 70°C si aggiunge molto lentamente (6 ore) una soluzione costituita da 7,4 g di nitrato di rame esaيدرato in 300 ml di acqua distillata. Si forma, nel corso dell'aggiunta, una piccola quantità di precipitato di colore blu-verde, che viene eliminato tramite filtrazione. La soluzione limpida di color giallo verde viene concentrata fino ad un volume di circa 50 ml. Si forma, in piccola quantità, un ulteriore precipitato che viene allontanato tramite filtrazione. Si raffredda quindi fino a temperatura ambiente la precedente soluzione e la si addiziona di pari volume di etere etilico e si tratta con il metodo di Drechsel, estraendo l'eteropoliacido come complesso con etere etilico.

Evaporando l'etere, si ottiene l'eteropoliacido  $H_6CuW_{12}O_{40}$  sotto forma di cristalli di color giallo verde estremamente solubili in acqua. Tali cristalli vengono essiccati, conservandoli in essiccatore sotto vuoto, su  $P_2O_5$  per una settimana.

ESEMPIO 9 (Ossidazione di  $H_2S$  con soluzione di ferro trivalente  
e  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ )

In 1000 ml di acqua distillata si sciogliono 10,85 g di  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (pari a 1,5 g/l di ferro e quindi a 0,0268 moli/l di  $Fe^{3+}$ ) ottenendo una soluzione limpida e di PH circa 1. A tale soluzione si aggiungono 10,85 g di  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  preparato secondo l'esempio 1 (pari a 0,0061 moli con rapporto molare  $H_4PVMo_{11}O_{40}/Fe$  pari a 1/4,4). In tale soluzione limpida di colore arancione, si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e  $H_2S$  al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 10 ore (per un numero di moli di  $H_2S$  pari a 0,0134). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 98%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del ferro trivalente tramite EPR quantitativo. Al termine delle dieci ore tutto il ferro trivalente viene trasformato in ferro bivalente, mentre non si nota apprezzabile riduzione dell'eteropoliacido. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale arancione al verde intenso. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 412 mg. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo. Dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi

*GP*

cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente ferro bivalente proveniente dalla reazione precedente e l'eteropoliacido, scaldata a 80°C, si fa fluire aria per 4 ore ottenendo la completa ossidazione del ferro bivalente a ferro trivale (determinata tramite EPR quantitativo).

La soluzione riossidata viene nuovamente trattata con un flusso di H<sub>2</sub>S al 10% in azoto, (nelle condizioni precedentemente descritte) ottenendo una conversione media del 96% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per quattro volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

ESEMPIO 10 (Ossidazione di H<sub>2</sub>S con soluzione di ferro trivale e H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>)

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 10,85 g di Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (pari a 1,5 g/l di ferro e quindi a 0,0268 moli/l di Fe<sup>3+</sup>) ottenendo una soluzione limpida e di PH circa 1. A tale soluzione si aggiungono 10,85 g di H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> preparato secondo l'esempio 2 (pari a 0,0062 moli con rapporto molare H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>/Fe pari a 1/4,3). In tale soluzione limpida di colore arancione si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e H<sub>2</sub>S al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 10 ore (per un numero di moli di H<sub>2</sub>S pari a 0,0134).

si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 98%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del ferro trivalente tramite EPR quantitativo. Al termine delle dieci ore tutto il ferro trivalente viene trasformato in ferro bivalente, mentre non si nota apprezzabile riduzione dell'eteropoliacido. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale arancione al verde intenso. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 420 mg. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.

Dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente ferro bivalente proveniente dalla reazione precedente e l'eteropoliacido, scaldata a 80°C, si fa fluire aria ottenendo la completa ossidazione del ferro bivalente a ferro trivalente (determinata tramite EPR quantitativo).

La soluzione riossalata viene nuovamente trattata con un flusso di H<sub>2</sub>S al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente descritte, ottenendo una conversione media del 98% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione



MF

dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

ESEMPIO 11 (Ossidazione di  $H_2S$  con soluzione di ferro trivalente e  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ )

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 10,85 g di  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (pari a 1,5 g/l di ferro e quindi a 0,0268 moli/l di  $Fe^{3+}$ ) ottenendo una soluzione limpida e di PH circa 1. A tale soluzione si aggiungono 10,85 g di  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$  preparato secondo l'esempio 3 (pari a 0,0064 moli con rapporto molare  $H_6PV_3Mo_9O_{40}/Fe$  pari a 1/4,2). In tale soluzione limpida di colore arancione si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e  $H_2S$  al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 10 ore (per un numero di moli di  $H_2S$  pari a 0,0134).

*GBL*

Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 98%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del ferro trivalente tramite EPR quantitativo. Al termine delle dieci ore tutto il ferro trivalente viene trasformato in ferro bivalente, mentre non si nota apprezzabile riduzione dell'eteropoliacido. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale arancione al verde intenso. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 408 mg. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza

che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.

Dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente ferro bivalente proveniente dalla reazione precedente e l'eteropoliacido, scaldata a 80°C, si fa fluire aria ottenendo la completa ossidazione del ferro bivalente a ferro trivale (determinata tramite EPR quantitativo).

*gml*

La soluzione riossidata viene nuovamente trattata con un flusso di H<sub>2</sub>S al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente descritte, ottenendo una conversione media del 98% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

ESEMPIO 12 (Ossidazione di H<sub>2</sub>S con soluzione di ferro trivale e H<sub>6</sub>PV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>)

In 1000 ml di acqua distillata si sciogliono 10,85 g di Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (pari a 1,5 g/l di ferro e quindi a 0,0268 moli/l di Fe<sup>3+</sup>) ottenendo una soluzione limpida e di PH circa 1. A tale soluzione si aggiungono 10,85 g di H<sub>6</sub>PV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub> preparato secondo l'esempio 2 (pari a 0,0039 moli con rapporto molare H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>/Fe pari a 1/6,9). In tale soluzione limpida di colore arancione

si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e H<sub>2</sub>S al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 10 ore (per un numero di moli di H<sub>2</sub>S pari a 0,0134).

si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 99%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del ferro trivalente tramite EPR quantitativo. Al termine delle dieci ore tutto il ferro trivalente viene trasformato in ferro bivalente, mentre non si nota apprezzabile riduzione dell'eteropoliacido. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale arancione al verde bruno. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 430 mg. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.



Dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente ferro bivalente proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria per tre ore ottenendo la completa ossidazione del ferro bivalente a ferro trivalente (determinata tramite EPR quantitativo).

La soluzione riossidata viene nuovamente trattata con un flusso di H<sub>2</sub>S al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente

descritte, ottenendo una conversione media del 98% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

ESEMPIO 13 (Ossidazione di  $H_2S$  con soluzione di  $H_5CoW_{12}O_{40}$ )

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 25,20 g di  $H_5CoW_{12}O_{40}$  preparato secondo l'esempio 5 (pari a 0,0086 moli) e si porta a pH 1 con acido nitrico. In tale soluzione limpida di colore giallo si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e  $H_2S$  al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 3 ore e 10 minuti (per un numero di moli di  $H_2S$  pari a 0,0043). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 96%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del cobalto trivale tramite EPR quantitativo. Al termine delle tre ore e 10 minuti tutto il cobalto trivale viene trasformato in cobalto bivalente. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale giallo al verde smeraldo. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 130 mg circa. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.



dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente ferro bivalente proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria ottenendo la completa ossidazione del cobalto bivalente a cobalto trivale (determinata tramite EPR quantitativo).

La soluzione riossidata viene nuovamente trattata con un flusso di H<sub>2</sub>S al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente descritte) ottenendo una conversione media del 96% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.



#### ESEMPIO 14 (Ossidazione di H<sub>2</sub>S con soluzione di H<sub>5</sub>FeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 25,18 g di H<sub>5</sub>FeW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> preparato secondo l'esempio 6 (pari a 0,0086 moli) e si porta a pH 1 con acido nitrico. In tale soluzione limpida di colore giallo si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e H<sub>2</sub>S al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 3 ore e 10 minuti (per un numero di moli di H<sub>2</sub>S pari a 0,0043). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 96%. Si determina

contemporaneamente la concentrazione del ferro trivalente tramite EPR quantitativo. Al termine delle tre ore e 10 minuti tutto il ferro trivalente viene trasformato in ferro bivalente. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale giallo al bruno. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 126 mg circa. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.

*g3l*

Dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente ferro bivalente proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria ottenendo la completa ossidazione del ferro bivalente a ferro trivalente (determinata tramite EPR quantitativo).

La soluzione riossidata viene nuovamente trattata con un flusso di  $H_2S$  al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente descritte, ottenendo una conversione media del 96% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

ESEMPIO 15 (Ossidazione di  $H_2S$  con soluzione di  $H_5MnW_{12}O_{40}$ )

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 25,27 g di  $H_5MnW_{12}O_{40}$  preparato secondo l'esempio 7 (pari a 0,0086 moli) e si porta a pH 1 con acido nitrico. In tale soluzione limpida di colore rosso si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e  $H_2S$  al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 3 ore e 10 minuti (per un numero di moli di  $H_2S$  pari a 0,0043). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 96%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del manganese trivalente tramite EPR quantitativo. Al termine delle tre ore e dieci minuti tutto il manganese trivalente viene trasformato in manganese bivalente. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale rosso intenso ad un rosa chiarissimo. Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari a 118 mg circa. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.



Dalla diffrazione ai raggi X sul campione non compaiono altri picchi che quelli dello zolfo, escludendo la presenza di altre fasi cristalline (solfuri metallici).

Nella soluzione contenente manganese bivalente proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria ottenendo la completa ossidazione del manganese bivalente a manganese trivalente (determinata tramite EPR

quantitativo).

La soluzione riossidata viene nuovamente trattata con un flusso di  $H_2S$  al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente descritte, ottenendo una conversione media del 96% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossidazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

**ESEMPIO 16 (Ossidazione di  $H_2S$  con soluzione di  $H_6CuW_{12}O_{40}$ )**

In 1000 ml di acqua distillata si sciogliono 25,30 g di  $H_6CuW_{12}O_{40}$  preparato secondo l'esempio 8 (pari a 0,0086 moli) e si porta a pH 1 con acido nitrico. In tale soluzione limpida di colore giallo verde si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e  $H_2S$  al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 3 ore e 10 minuti (per un numero di moli di  $H_2S$  pari a 0,0043). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 99%. La soluzione durante la reazione cambia colore dall'originale giallo-verde all'incolare. Si filtra lo zolfo formatosi di peso pari a 132 mg circa. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.

Nella soluzione contenente rame in forma presumibilmente



ridotta proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria ottenendo la ossidazione del rame.

La soluzione riossalata viene nuovamente trattata con un flusso di H<sub>2</sub>S al 10% in azoto, nelle condizioni precedentemente descritte, ottenendo una conversione media del 97% dell'idrogeno solforato presente a zolfo. Si ripetono per due volte, sulla medesima soluzione, i cicli di ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, filtrazione dello zolfo e riossalazione della soluzione con aria senza che vi sia alcuna diminuzione delle prestazioni catalitiche.

*g31*  
**ESEMPIO 17 Comparativo (Ossidazione di H<sub>2</sub>S con soluzione di ferro trivale senza eteropoliacido)**

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 10,85 g di Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O (pari a 1,5 g/l di Ferro e quindi a 0,0268 moli/l di Fe<sup>3+</sup>) ottenendo una soluzione limpida e di PH circa 1. In tale soluzione limpida ed incolore si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e H<sub>2</sub>S al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 10 ore (per un numero di moli di H<sub>2</sub>S pari a 0,0134). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 98%. Si determina contemporaneamente la concentrazione del ferro trivale tramite EPR quantitativo. Al termine delle dieci ore tutto il ferro trivale viene trasformato in ferro bivalente.

Si filtra lo zolfo formatosi di colore giallo e peso pari

a 424 mg. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.

Nella soluzione proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria per 72 ore.

Tale soluzione, trattata ancora con H<sub>2</sub>S al 10% in azoto nelle condizioni precedentemente descritte, non è in grado di ossidare a zolfo l'idrogeno solforato la cui conversione (determinata tramite gascromatografia) è sempre nulla.

**ESEMPIO 18 Comparativo (Ossidazione di H<sub>2</sub>S con soluzione di H<sub>4</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub> senza ferro trivalente)**

In 1000 ml di acqua distillata si sciolgono 10,85 g di H<sub>4</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub> (pari a 0,0061 moli/l di eteropoliacido) ottenendo una soluzione limpida di colore arancione di PH circa 1. In tale soluzione limpida ed incolore si fa fluire una miscela gassosa costituita da azoto al 90% e H<sub>2</sub>S al 10% in volume, ad una portata di 300 ml/h per un periodo di 5 ore (per un numero di moli di H<sub>2</sub>S pari a 0,0067). Si ottiene l'ossidazione dell'idrogeno solforato a zolfo, con una conversione media dello stesso (misurata tramite gascromatografia) pari al 95%.

La soluzione precedente durante la reazione passa dall'originale colore arancione ad un intenso colore blu, chiaro segno della riduzione dell'eteropoliacido.

Tale riduzione viene confermata tramite EPR sul vanadio. Si filtra lo zolfo formatosi di colore grigio e peso pari a 150

mg. Lo zolfo si ottiene in forma cristallina e facilmente filtrabile su filtro di vetro sinterizzato, senza che sia necessaria l'aggiunta di alcun tensioattivo.

Nella soluzione proveniente dalla reazione precedente, scaldata a 80°C, si fa fluire aria per 24 ore. Dopo tale periodo la soluzione rimane del colore blu intenso dovuto all'eteropoliacido ridotto e non ritorna arancione.

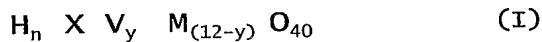
Tale soluzione, trattata ancora con H<sub>2</sub>S al 10% in azoto nelle condizioni precedentemente descritte, non è in grado di ossidare a zolfo l'idrogeno solforato la cui conversione (determinata tramite gascromatografia) è sempre nulla.

GRL

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per l'ossidazione di idrogeno solforato che comprende:

a) mettere a contatto un gas contenente  $H_2S$  con una soluzione acquosa acida di ferro trivalente e contenente un eteropoliacido dotato di proprietà ossidoriduttive, tal quale o parzialmente salificato con un metallo alcalino o con ammonio, scelto fra quelli di formula generale (I):



dove  $n$  è un numero intero compreso tra 3 e 6,  $X$  è un elemento scelto fra P, Si, As, B, Ge,  $y$  è un numero intero compreso tra 1 e 3 e  $M$  è costituito da Mo o W;

b) filtrare e separare lo zolfo prodotto per l'effetto ossidante del ferro trivalente che si riduce a ferro bivalente;

c) riossalidare il ferro bivalente a ferro trivalente con una corrente gassosa contenente ossigeno; e

d) riciclare la soluzione contenente ferro trivalente ed eteropoliacido allo stadio di ossidazione (a).

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'eteropoliacido viene utilizzato in una forma solida insolubile in acqua scelta fra:

- parziale o completa salificazione con metalli, i cui sali siano insolubili, scelti fra cesio, ammonio, potassio, argento e tallio(I);



- supportazione ed immobilizzazione su silice;
- supportazione ed immobilizzazione su setacci molecolari mesoporosi, come HMS e MCM-41;
- supportazione ed immobilizzazione su carbone attivo.

3. Procedimento per l'ossidazione di idrogeno solforato che comprende:

a<sub>1</sub>) mettere a contatto un gas contenente H<sub>2</sub>S con una soluzione acquosa acida contenente un eteropoliacido dotato di proprietà ossidoriduttive, tal quale o parzialmente salificato con un metallo alcalino o con ammonio, scelto fra quelli di formula generale (II):



dove n è un numero intero compreso tra 2 e 7, Me è scelto fra Fe, Co, Mn, Cu, Cr mentre M è costituito da Mo o W;

b<sub>1</sub>) filtrare e separare lo zolfo prodotto per effetto ossidante dell'elemento Me che si riduce;

c<sub>1</sub>) riossidare l'elemento Me con una corrente gassosa contenente ossigeno; e

d<sub>1</sub>) riciclare la soluzione riossidata allo stadio di ossidazione (a).

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il ferro trivalente è presente come sale di un acido inorganico.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui l'acido è scelto fra acido nitrico, solforico, fosforico.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, 2, 4 o 5, in cui

il ferro trivaleente è presente nella soluzione in concentrazioni comprese fra 0,01 e 10 moli/l.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il composto eteropoliacido (I) è presente in concentrazioni comprese fra 0,01 e 0,3 moli/l.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 6 o 7, in cui il rapporto molare composto eteropoliacido (I)/ferro trivalente è compreso fra 1/1 e 1/30.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il composto eteropoliacido (II) è presente in concentrazioni comprese fra 0,01 e 0,3 moli/l.

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la soluzione acquosa acida ha un pH compreso fra 0 e 6.

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'idrogeno solforato è presente nel gas alimentato in concentrazione compresa fra 0,1 e 30% in volume, il resto essendo costituito da un gas inerte alle condizioni di reazione.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il gas inerte è gas metano o gas naturale.

13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui lo stadio di riossidazione avviene a temperatura compresa fra 20 e 100°C e a pressione atmosferica o leggermente superiore a quella atmosferica.

14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la corrente gassosa contenente ossigeno è costituita da aria, aria arricchita in ossigeno, ossigeno.

Milano, 05 FEB. 2004

GBC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavalieri*

